

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109621

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| D 0 1 F 6/92 | 3 0 4 K | 7199-3B | | |
| | 3 0 1 K | 7199-3B | | |
| 6/62 | 3 0 2 K | 7199-3B | | |
| 6/84 | 3 0 5 A | 7199-3B | | |
| // C 0 8 G 63/688 | NNK | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-274970

(22)出願日 平成5年(1993)10月5日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71)出願人 000226161

日華化学株式会社

福井県福井市文京4丁目23番1号

(72)発明者 近藤 義和

山口県防府市国衙2丁目5番31号

(72)発明者 久保田 道雄

山口県防府市鐘紡町4番1号

(72)発明者 牟田神 省吾

山口県防府市鐘紡町6番6-304号

(74)代理人 弁理士 松川 克明

(54)【発明の名称】 カチオン可染性難燃ポリエステル繊維

(57)【要約】

【目的】 カチオン染料に染色可能で且つ、優れた難燃性を有する難燃性ポリエステル繊維を提供する。

【構成】 特定の含リンジカルボン酸化合物又はその誘導体を繊維中のP原子の重量として少なくとも0.2重量%になるように含有し、且つ共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーを繊維中に少なくとも1.0重量%含有することを特徴とするポリエステル繊維に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

* 【化1】

*

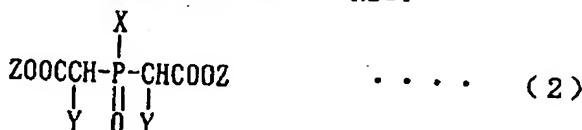


(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基、Zは水素原子又は炭素数1から4までのアルキル基を記す。) で表わされる含リンジカルボン酸化合物又はその誘導体を繊維中のP原子の重量として少なくとも0.2重量%になるよう※

※に含有し、且つ共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーを繊維中に少なくとも1.0重量%含有することを特徴とするポリエステル繊維。

【請求項2】 一般式

【化2】



(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基、Zは水素原子又は炭素数1から4までのアルキル基を記す。) で表わされる含リンジカルボン酸化合物又はその誘導体を繊維中のP原子の重量として少なくとも0.2重量%になるように含有し、且つ共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーを繊維中に少なくとも1.0重量%含有することを特徴とするポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カチオン染料によく染色される難燃性ポリエステル繊維に関する。

【従来技術】

【0002】 ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは、優れた力学的性質を有しているため、繊維、フィルム、その他のプラスチック成形物として広範囲に利用され極めて有用な素材である。併しながら、燃焼し易いという欠点を有しており、近年火災に対する認識の高まりに伴い、難燃化が強く要望されている現状にある。特に燃焼時に有毒ガス(シアン、ハロゲン)の発生が問題視されており、従って有毒ガスの発生しない難燃化製品の開発が待望されている状況下にある。

【0003】 ポリエステルを難燃化する試みは従来より種々検討されている。例えば、繊維、フィルムなどの成形物に難燃化剤を後処理する方法、成形時に難燃化剤を練り込む方法が知られている。しかし、後処理法では処理が煩雑であったり不均一であったり、成形物の風合いを粗硬にしたり、洗濯などで難燃性が低下したりする等の種々の欠点を有する。又練り込み方法では成形時に難燃化剤が昇華したり、着色したり或は成形物の機械的特性を著しく低下させる。更には繊維製品等の成形物をドライクリーニングした際に難燃化剤の脱落やブリードア

ウトが起り、その結果性能低下や汚染による衛生上の問題を生ずる等の多くの欠点を有する。

【0004】 かかる欠点を改善する方法として、ポリエステル分子主鎖中の難燃性を付与する原子の一つであるリン原子を導入する所謂共重合方法が有効であり、近年種々の検討がなされて多くの提案がある。例えば特公昭36-21050号公報、特公昭38-9447号公報に、ホスホン酸又はホスホン酸エステル類を添加する方法が開示されている。しかし、このホスホン酸エステル類は一般に沸点が低いため重合時に系外に留出される或はポリエステル製造時に三次元的副反応を起こし成形加工を困難又は不能となる等の欠点を有する。特公昭36-20771号公報には、比較的沸点の高いホスホン酸ビスグリコールエステルを添加共重合する方法が開示されている。然し乍ら、沸点が高いにも拘らず、重合中に自己縮合による環状の低沸点物が生じし系外へ揮発するものが少なくないという欠点を有する。

【0005】 特公昭53-13479号公報及び特開昭50-53354号公報に、カルボキシホスフィン酸を共重合することが開示されている。かかるホスフィン化合物は揮発性がなく優れた耐燃性を有している。然しながら、エステル形成性官能基がカルボキシル基とリン酸結合のP-OH基のため、僅かに反応速度が異なりやや均一性に欠ける。更に耐熱性の点ではP-O-C結合はP-C結合に比べ劣る。又特公昭55-41610号公報に、オキサホスファンオキシドとイタコン酸から誘導した、含リンジカルボン酸化合物を共重合する方法が開示されている。この方法も優れた耐燃性を有している。しかし、複雑な多環構造化合物であるため立体障害による結晶性、融点、物性等の低下、或は僅かな光や熱で分子切断が生じ易いという欠点を有する。

【0006】 ドイツ特許出願公告公報第1232348号に、ビス-(p-カルボキシフェニル)-ホスフィン

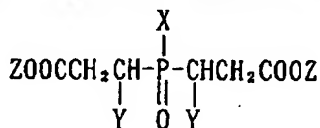
酸を共重合したポリエステルが開示されているが、染色改善等のポリエステル変性を目的としたもので、リン含有量も少なく難燃性は殆ど賦与されない。一方、米国特許第4127566号明細書に、ビスー（カルボキシエチル）-メチルホスフィンオキドを共重合したポリエステルが開示されている。このものは良好な難燃性を示すが、共重合ポリマーの融点低下が大きく、且つ耐熱性がやや低いという欠点を有する。

【0007】又、芳香族ポリエステルは染色されにくく、高温、高圧条件下で染めるか、或いはキャリアー染色しなければならないなど、経済的、操業上の問題を有するうえに、鮮明な色彩を発現しにくいと言う欠点を有している。これらの欠点を改善するために、特開昭48-22193号公報、同48-66650号公報、同48-96643号公報、同50-4193号公報、同49-90344号公報を始めとして数多くの提案が成されている。

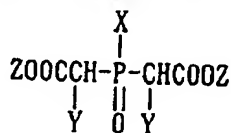
【0008】しかしながら、これらのカチオン可染性ポリエステルも、通常のポリエステルと同様に或いはむしろ燃焼しやすいと言う欠点を有しており、難燃性が要求される分野での使用が制限されているのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、かかる従来技術の諸欠点を改善し、少量で有効且つ無公害な*



(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基、Zは水素原子又は炭素数1から4までのアルキル基を記す。)で表わされる含リンジカルボン酸化合物又はその誘導体を繊維中のP原子の重量として少なくとも0.2重量%になるよう※



(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基、Zは水素原子又は炭素数1から4までのアルキル基を記す。)で表わされる含リンジカルボン酸化合物又はその誘導体を繊維中のP原子の重量として少なくとも0.2重量%になるように含有し、且つ共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーを繊維中に少なくとも1.0重量%含有することを特徴とするポリエステル繊維である。

【0014】本発明のポリエステル共重合体に使用するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタ

*難燃性を有するポリエステルで、かつカチオン染料に良好に染色できる性能を同時に付与しようとするものである。

【0010】本発明の目的は、ポリエステル本来の力学的特性、熱的特性を低下せしめることなく、繊維、フィルム、樹脂成形物に成形加工し得、白度、耐光性並びに耐洗濯性に優れ、かつカチオン染色性に優れた難燃性ポリエステル共重合体を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、難燃化共重合成分につき種々検討し鋭意研究を行なった結果、難燃性能の観点からP-C結合を有するホスフィンオキドが、またエステル形成性官能基は線状ポリマーとするために二個で対称形であること、この二個の官能基が同じ反応速度を有すること、そして沸点が高く揮発しないこと等の点からジカルボン酸基を、更にP-置換基がアリール基にすることにより著しく耐熱性が向上することを見出した。又、染色性の観点から、ポリエステル中の共重合成分として、難燃化共重合成分と共に共重合可能なスルホン酸の金属塩を共重合させることにより、カチオン染色性が賦与できることを見だし本発明を完成した。

【0012】即ち本発明の第一は、一般式

【化3】

..... (1)

※に含有し、且つ共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーを繊維中に少なくとも1.0重量%含有することを特徴とするポリエステル繊維である。

【0013】又本発明の第二は、一般式

【化4】

..... (2)

40 レンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ビスー（4-カルボキシフェニル）エーテル、ビスー（4-カルボキシフェニル）スルホン、1,2-ビス（4-カルボキシフェノキシ）エタン、5-スルホプロポキシイソフタル酸、ジフェニルp,p'-ジカルボン酸、p-フェニレンジ酢酸、ジフェニルオキシド-p,p'-ジカルボン酸、trans-ヘキサヒドロテレフタル酸、及びそれらのアルキルエステル、アリールエステル、エチレングリコールエステルなどのエステル形成性誘導体が挙げられる。中でも特に有用なものとしては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸を

主成分とし、これらの芳香族ジカルボン酸及びアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその他のエステル形成性誘導体の1種以上を10モル%を限度として少量混合して使用することができる。

【0015】一方グリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。中でも有用なエチレングリコール、1,4-ブタンジオールを主成分とし、その他のグリコール成分及びエステル形成性誘導体の1種以上をジオール成分の10モル%を限度とする少量を混合して使用することができる。

【0016】またオキシカルボン酸成分としては、4-オキシ安息香酸、4-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシビバリン酸などがあげられるが、これらも必要に応じて少量添加することができる。

【0017】本発明で使用する共重合可能なスルホン酸の金属塩含有のモノマーとしては、末端にカルボキシル基を2個有し、且つスルホン酸基を有していれば特に限定されないが、好ましくは骨格にベンゼン環或いはナフタレン環に直接結合したスルホン酸基を有するものを使用すると、ポリマー自体の物理的、化学的性質の低下が極力抑制され好ましい。又、金属の種類はリチウム、ナトリウム、カリウム或いは4級ホスホニウム塩等々が使用される。

【0018】本発明で使用するスルホン酸の金属塩含有のモノマーとしては、例えば3,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸リチウム塩、3,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、3,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸カリウム塩、2,6-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸リチウム塩、2,6-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、2,6-

*-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸カリウム塩、2,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸リチウム塩、2,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、2,5-ビスカルボキシベンゼンスルホン酸カリウム塩、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸リチウム塩、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸カリウム塩或いはそれらの異性体、又は3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸リチウム塩、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸カリウム塩、2,6-ジカルボキシナフタレン-4-スルホン酸リチウム塩、2,6-ジカルボキシナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム塩、2,6-ジカルボキシナフタレン-4-スルホン酸カリウム塩等、或いはそれらの4級ホスホニウム塩化合物が挙げられる。上記スルホン酸金属塩は1種のみを単独で用いても2種以上使用してもよい。

【0019】上述のスルホン酸金属塩のポリマー中での含有量は、少なくとも1.0重量%、好ましくは1.5~5重量%、更に好ましくは2.0~4重量%である。スルホン酸金属塩のポリマー中での含有量が1.0重量%より少なくなると、染色効果が十分ではなく又、5重量%を超えると、ポリマー自体の物性低下、熔融粘度の上昇或いは紡糸操作性が悪化する。

【0020】本発明のポリエステル共重合体には必要に応じて少量の一官能性化合物、例えば安息香酸、ベンゾイル安息香酸、酢酸、メトキシポリエチレングリコールなど、或は三官能性以上の化合物、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、リン化合物及びこれらのエステル形成性誘導体を添加することもできる。

【0021】本発明によるポリエステルはかかるジカルボン酸及びジオール成分並びにリン含有連鎖成員よりなり、そしてリン含有連鎖成員が一般式

【化5】



(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基を記す。)を有するか、或いは一般式

【化6】



(式中、Xはアリール基、アラルキル基又は飽和脂環式化合物、Yは水素原子又はメチル基を記す。)を有する構造単位である。

【0022】上記式で解るように、分子構造はP-C結合のホスフィンオキシド骨格を有する左右対称形であり、エステル形成性の二つの官能基は共にカルボキシル基で反応速度は同じである。残基Xはアリール基として

は、例えばC₆H₅、C₆H₄-Me、C₆H₃-(M

e) : , C_6H_4-Et , アラルキル基としては、例えば $C_6H_5-CH_2$, $C_6H_4(Me)-CH_2$, $C_6H_5-CH_2CH_2$, $C_6H_3-(Me)_2-CH_2$ などが挙げられる。中でも有用なものは、フェニル基、トルイル基であり、特に耐熱性に優れたフェニル基が最も好ましい。残基 Y は H, CH_3 である。 C_2H_5 以上は立体障害を生ずるので好ましくなく、中でも H が好ましい。

【0023】上記の特別な構造単位を連鎖成員として含有するポリエステル共重合体は、例えばテレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分より、公知の方法でポリエステルを製造するに際し、前記一般式(1), (2)で表される含リンジカルボン酸を添加共重合せしめて得られる。この含リンジカルボン酸は遊離のジカルボン酸或は環状酸無水物であってもよく、またアルキルエステル、グリコールエステルであってもよい。その添加の時期は、エステル交換反応工程、或は重縮合前、重縮合半ばまたは重縮合完了の僅か前に、必要に応じて選り添加する。かかる添加時期によって本発明の物が制約を受けるものではないが、均質な共重合体を得るために重縮合半ば迄に添加することが好ましい。当然のことながら、エステル交換反応及び重縮合反応は公知の触媒の使用下で行なうことができる。

【0024】かかる共重合ポリエステルの製造時或は成形加工時に、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制電剤及び有機アミン、有機カルボン酸アミドなどのエーテル結合抑制剤等、必要に応じて種々使用してもよい。

【0025】前記一般式(1), (2)で表わされる含リンジカルボン酸成分の量は、得られるポリエステル中の P (リン原子) 含有量が少なくとも 0.2 重量%、好ましくは 0.3~3.0 重量%、更に好ましくは 0.5~1.5 重量% となるように添加する。勿論使用するジカルボン酸及びグリコール成分の組成によって異なるが、概ね全酸成分の 2~20 モル% の範囲内である。P の含有率が 0.2 重量% 未満では難燃性に乏しい。一方、3.0 重量% より多い場合は、難燃効果が飽和される上にポリエステル本来の諸特性を低下せしめるので好ましくない。勿論高含量のポリエステル共重合体を一旦製造し、目的のリン含有量となるように通常のポリエステルと混合して成形加工することも出来る。混合に際しては通常のポリエステルの重合段階或いは成形加工段階いずれでもよい。

【0026】本発明の一般式(1)で表される含リンジカルボン酸化合物としては、ビス-(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシエチル)m-トルイルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシエチル)p-トルイルホスフィンオキシド、ビス-

フィンオキシド、ビス-(2-カルボキシエチル)ベンジルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシエチル)m-エチルベンジルホスフィンオキシド、及びこれらの環状酸無水物、或はこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、プロピレングリコールエステル、ブタンジオールとのエステルなどが挙げられる。

【0027】本発明の一般式(2)で表される含リンジカルボン酸化合物としては、ビス-(2-カルボキシメチル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシメチル)m-トルイルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシメチル)p-トルイルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシメチル)キシリルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシメチル)ベンジルホスフィンオキシド、ビス-(2-カルボキシメチル)m-エチルベンジルホスフィンオキシド、及びこれらの環状酸無水物、或はこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、プロピレングリコールエステル、ブタンジオールとのエステルなどが挙げられる。

【0028】繊維の製造方法については、従来公知の方法を利用する事が出来る。例えば、本発明で得られたカチオン可染性の難燃性ポリエステル共重合体は、通常の方法、例えば紡糸温度 250~350℃、巻き取り速度 500~3000m/分 で溶融紡糸し、次いでポリマーのガラス転移点付近の温度にて 2.5~5 倍程度延伸し、延伸糸を作る。或いは、紡糸に於いて巻き取り速度を 3000~10000m/分 とする超高速紡糸にて一段で延伸糸を作る。延伸糸はそのまま生糸でも使えるし、或いは仮撚り、混織等の工程を経る事により更に変わった織編物を作る事が出来る。織編成は通常の方法でよく、次いで精練、アルカリ減量、染色などを行う。本発明は塩基性染料により染色可能であり、又必要ならば親水性加工、撥水性加工等も実施する事が出来る。通常のポリエステルなどと混合紡糸、或は複合紡糸をしたり、前記ポリエステル綿、アクリル等の他の繊維と混合した糸や他の繊維糸を用いて多層構造の織編物とするなど、公知の技術により各種のカチオン可染性に優れた難燃性のポリエステル繊維製品を得ることが出来る。

【0029】

【発明の効果】本発明のカチオン可染性難燃性ポリエステル繊維は、ポリエステルの主鎖中に難燃性を付与するリン原子が導入されているので、紡糸や織り編み及び染色等の製造過程及び消費者段階における使用や洗濯等の処理でも溶出や脱落がなく難燃性能が低下することがない。また難燃性を付与する原子がリン原子のみで、成形物が炎と接しても人体に有害なガスの発生がなく、極めて安全性が高い有用なものである。又、ポリエステル主鎖中に難燃性を有するリン原子と共にスルホン酸の金属塩をも含有させることにより、従来の難燃性ポリステ

ル等では得られなかったカチオン染色性も賦与することができる。

【0030】又、本発明の難燃性ポリエステルは優れた染色性を有しており、従来品よりもより広範な用途に適用できる。かかる繊維製品及び成形体を例示すれば、厚地織物、衣料、カーペット、カーテン、不織布、ボトル、フィルム、構造部品、機械的伝導部品等が挙げられる。

【0031】特に、通常の繊維や通常の難燃繊維の間に本発明の繊維を挟んで製造される、遮光カーテン、テント地、キャンバス地、や衣料素材においては、難燃性と染色性と言うこれまで両立が困難であった機能が付与でき、工業的な価値は非常に大きいものがある。

【0032】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中「部」とあるのは全て「重量部」を意味する。固有粘度「 η 」は、フェノール/テトラクロロエタン=6/4の混合溶剤中20℃で常法により測定した。融点はDSCの吸熱ピークで求めた。また難燃性の評価は、45°コイル法による接炎回数(JIS L-1091 D)、或は限界酸素指数(JIS K-7201)法に準じて測定し示した。

【0033】反応例1

氷水浴に攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管、還流冷却器を取り付けた11の四口フラスコを設置し、窒素ガスをフローしながら220gのフェニルホスフィンと250ccのアクリロニトリルに溶解してフラスコの中に流し込む。次いで攪拌しながら10規定の水酸化カリウム溶液を添加し、内温22℃になるように氷水で冷却する。次いで滴下漏斗から220gのアクリロニトリルを内温が25-28℃に保持するように滴下速度を調整しながら45分間要して滴下する。滴下終了後28-35℃で3時間反応を行う。反応終了後分液し飽和食塩水100ccで3回洗浄し無水硫酸で乾燥した。反応液を蒸留し、215-223℃/0.2mmHgの留分を結晶化させ、エタノールから再結晶し、255gのビス-(2-シアノエチル)-フェニルホスフィンを得た。

【0034】上述の方法により得られた250gのビス-(2-シアノエチル)-フェニルホスフィンを2.5倍の酢酸に溶解し、内温を60℃に保ち均一に溶解させた。攪拌下、204gの30%過酸化水素を内温60-70℃に保ちながら約1時間要して滴下した。その後、75℃で15分間、更に活性炭を加え100℃まで上昇させ15分間加熱攪拌した。冷却後、エバポレーターで酢酸を留去し、265gのビス-(2-シアノエチル)-フェニルホスフィンオキシドを得た。必要であれば、

2-プロパノールで再結晶する。

【0035】上述の方法により得られた280gのビス-(2-シアノエチル)-フェニルホスフィンオキシドを1300mlのメタノールに溶解したものと、541g(ビス-(2-シアノエチル)-フェニルホスフィンオキシドの8倍当量)の水酸化カリウムを560mlの水に溶解したものを混合し、メタノールの還流温度で5.5時間反応した。反応終了後、反応液を希塩酸を用いてpH=1になるように調整した。攪拌下次第に白色結晶が析出し、析出した結晶をろ取り、296gのビス-(2-カルボキシエチル)-フェニルホスフィンオキシドを得た。

【0036】実施例1

ジメチルテレフタレート、エチレングリコール、及び上記反応例により得たビス-(2-カルボキシエチル)-フェニルホスフィンオキシドを表1に示す組成、エステル交換触媒として酢酸亜鉛0.04部を反応容器に投入し、150℃から220℃に加熱して生成するメタノールを連続的に系外に留去しながら3時間エステル交換反応を行なわせた。次いで、重合触媒として三酸化アンチモン0.03部、スルホン酸含有モノマーとして5-ソジウムイソフタル酸のエチレングリコールエステルを表1の組成になる様に添加し、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に275℃、0.3mmHgで2時間重縮合を行った。次いで、このポリマーを水中に索状に押し出し切断して2.5mmφ、3mmの大きさのペレットとした。得られたポリマーは、固有粘度「 η 」0.52、融点243℃であった。

【0037】このペレットを水分率0.005%まで乾燥した後、エクストルーダにて、紡糸温度280℃巻取り速度800m/分で溶融紡糸し、続いて倍率3.9倍、延伸速度1000m/分、75℃のローラヒータで延伸し、140℃のプレートヒータでセットして、75d/24fの延伸糸を得た。糸質は引張強度4.3~4.8g/d、伸度25~35%と良好であった。

【0038】この延伸糸を2本合糸し、筒編機で筒編みし精練した後、染色性、難燃性の試験を行なった。尚、染色はKayacryl Blue GSL-ED 5%owf 酢酸 0.2g/Lの染浴中、浴比1:50にて100℃で60分染色させた。次いで、中性洗剤1g/L 酢酸 0.2g/Lのソーピング浴にて洗浄した。難燃性試験は、筒編物を重さ1g、長さ100mmになるように切り取り、45°コイル法による接炎回数を求めた。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

| テスト No. | P含有率 (%) | スルホン酸モ/ γ-(mol%) | 染色性 | 接染回数 (回) | LOI値 | 備考 |
|------------|-------------|---------------------|-----|-------------|-------|------|
| 1 | 0 | 0 | 不良 | 1. 1 | 22. 0 | 比較例 |
| 2 | 0 | 2. 3 | 良好 | 1. 1 | 21. 5 | " |
| 3 | 0. 3 | 2. 3 | 良好 | 3. 1 | 24. 2 | 本発明例 |
| 4 | 0. 5 | 2. 3 | 良好 | 3. 2 | 24. 7 | " |
| 5 | 1. 0 | 2. 3 | 良好 | 3. 9 | 26. 0 | " |
| 6 | 3. 0 | 2. 3 | 良好 | 4. 0 | 31. 5 | " |
| 7 | 3. 5 | 2. 3 | 良好 | 5. 2 | 32. 3 | " |
| 8 | 0. 5 | 2. 5 | 良好 | 6. 0 | 24. 5 | " |
| 9 | 0. 5 | 3. 0 | 良好 | 3. 9 | 24. 3 | " |
| 10 | 0. 5 | 3. 5 | 良好 | 4. 1 | 24. 3 | " |

【0040】反応例2

氷水浴に攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管、還流冷却器を取り付けた1 lの四口フラスコを設置し、窒素ガスをフローしながら脱水テトラヒドロフラン（以下THFと記す）と水素化ナトリウム46. 08 gを加える。その後、冷却しながらマロン酸エチル184. 5 gを約1時間要して滴下する。滴下終了後室温で2時間攪拌し、溶液が透明になったところで氷冷下、ジクロロフェニルホスフィンジクロリドを約30分間要して滴下し、3時間還流温度で反応した。反応終了後、THFを留去し残渣にクロロホルムと水を加え、クロロホルム層を分取し水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去し残渣にエタノールを加え放置すると、黄色結晶が析

出した。

【0041】上述の黄色結晶100 gに塩酸760 ml、水760 mlを加え、還流温度で5時間加熱した。反応終了後水を留去し、60℃で真空乾燥した。この生成物を130℃で6時間反応し、エタノールで洗浄し、86 gのビスー（2-カルボキシメチル）-フェニルホスフィンオキシドを得た。

【0042】実施例2

反応例2により得られた化合物を実施例1 No. 8と同様に重合、紡糸、延伸を行い、難燃性試験を行った。染色性は良好で難燃性もLOI値=24. 7と良好であった。尚、糸の強度は4. 3 g/d、伸度は28%であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C08G 63/692

識別記号

NNM

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109621

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl. D01F 6/92
 D01F 6/92
 D01F 6/62
 D01F 6/84
 // C08G 63/688
 C08G 63/692

(21)Application number : 05-274970

(71)Applicant : KANEBO LTD
 NIKKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

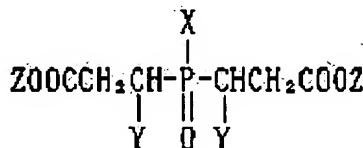
(72)Inventor : KONDO YOSHIKAZU
 KUBOTA MICHIO
 MUTAGAMI SHIYOUO

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER FIBER DYEABLE WITH CATIONIC DYE

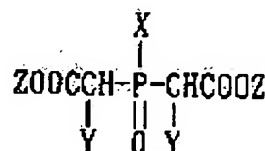
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame-retardant polyester fiber dyeable with a cationic dye, which contains a specific phosphorus-containing dicarboxylic acid and a copolymerizable sulfonate metal salt, shows washing fastness and emits no toxic gas.

CONSTITUTION: A polyester containing at least 0.2wt.%, preferably 0.5 to 1.5wt.%, based on the phosphorus atom, of a phosphorus-containing dicarboxylic acid or its derivative of formula I or formula II (X is an aryl, an aralkyl or a saturated alicyclic compound; Y is H, methyl; Z is H, a 1-4 C alkyl) and at least 1.0wt.% preferably 2.0 to 4wt.% of a copolymerizable sulfonate metal salt-containing monomer such as 5-sodium sulfoisophthalic acid is spun by melt extrusion and drawn to give the objective flame-retardant polyester fiber dyeable with a cationic dye.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3168107

[Date of registration] 09.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

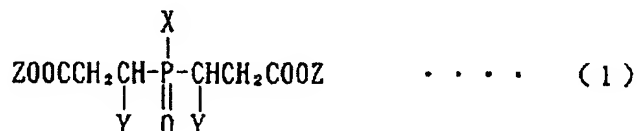
09.03.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

English Translation of relevant portions of JP 7-109621
(indicated in the International Search Report)

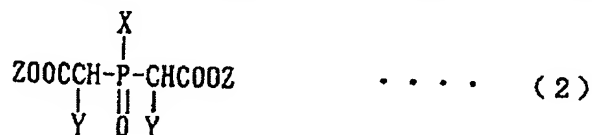
=First Column, lines 2 to 25=

【claim 1】 A polyester fiber characterized by containing a phosphorous containing dicarboxylic acid compound represented by the general formula (1):



(in the formula, "X" designates aryl group, aralkyl group or a saturated alicyclic compound, "Y" designates hydrogen atom or methyl group, "Z" designates hydrogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1 to 4) or a derivative thereof, and a copolymerizable monomer containing a metal sulfonate such that a content of the phosphorous containing dicarboxylic acid compound is at least 0.2 wt% in terms of a weight of P atoms in the fiber, and a content of the monomer in the fiber is at least 1.0 wt%.

【claim 2】 A polyester fiber characterized by containing a phosphorous containing dicarboxylic acid compound represented by the general formula (2):



(in the formula, "X" designates aryl group, aralkyl group or a saturated alicyclic compound, "Y" designates hydrogen atom or methyl group, "Z" designates hydrogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1 to 4) or a derivative thereof, and a copolymerizable monomer containing a metal sulfonate such that a content of the phosphorous containing dicarboxylic acid compound is at least 0.2 wt% in terms of a weight of P atoms in the fiber, and a content of the monomer in the fiber is at least 1.0 wt%.

=Fifth Column, line 31 to Sixth Column, line 18=

【0018】 For example, the copolymerizable monomer containing the metal sulfonate used in the present invention comprises a lithium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, sodium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, potassium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, lithium

2,6-bis(carboxy)benzenesulfonate, sodium 2,6-bis(carboxy)benzenesulfonate, potassium 2,6-bis(carboxy)benzenesulfonate, lithium 2,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, sodium 2,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, potassium 2,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, lithium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, sodium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, potassium 3,5-bis(carboxy)benzenesulfonate, or an isomer thereof, lithium 3,5-di(β -hydroxy ethoxy carbonyl) benzenesulfonate, sodium 3,5-di(β -hydroxy ethoxy carbonyl) benzenesulfonate, potassium 3,5-di(β -hydroxy ethoxy carbonyl) benzenesulfonate, 2,6-dicarboxynaphthalene-4-lithium sulfonate, 2,6-dicarboxynaphthalene-4-sodium sulfonate, 2,6-dicarboxynaphthalene-4-potassium sulfonate, or a quaternary phosphonium salt compound thereof. One of the above described metal sulfonates may be used by itself. Alternatively, two or more of the above described metal sulfonates may be used.

=Seventh Column, lines 25 to 29=

【0024】 At the time of producing or molding the copolymerization polyester, a pigment, degloss, fluorescent brightening agent, heat stabilizer, UV absorbing agent, antioxidant, antistatic agent, ether bond inhibitor such as organic amines and organic carboxamides may be used, if necessary.